

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чекушина Я.В., Савельева О.А., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов имеют широкое применение в разных областях промышленности. Свойства перовскитов зависят от кристаллической структуры, которая в свою очередь зависит от содержания кислорода в образце и степени замещенности. Изучение перовскитоподобных структур актуально из-за широкого спектра применения и малой систематизированности данных о них.

Поэтому целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры перовскитоподобных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$.

Синтез образцов общего состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям.

Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Рентгенограмма феррита $\text{GdFeO}_{3-\delta}$, полученного методом твердофазного синтеза, была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки пространственной группы $Pbnm$ с параметрами: $a = 5.348 \text{ \AA}$, $b = 5.602 \text{ \AA}$, $c = 7.665 \text{ \AA}$. Однофазные образцы, полученные на основе феррита гадолиния $\text{GdFeO}_{3-\delta}$, со степенью замещенности $0.80 \leq x \leq 1.0$ так же кристаллизуются в орторомбической ячейке пр. гр. $Pbnm$. Установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ образуются в интервале составов $0.05 \leq x \leq 0.30$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm3m$. По данным РФА образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ с $0.3 \leq x \leq 0.8$ являются многофазными.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0-0.3$) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале $25 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования.

Установлено, что для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0-0.3$) содержание кислорода и средняя степень окисления железа уменьшается с ростом концентрации лантаноида. Подобная тенденция связана с тем, что при гетеровалентном замещении Sr^{2+} на Gd^{3+} увеличивается концентрация положительно заряженных дефектов $\text{Gd}_{\text{Sr}}^\bullet$, которые препятствует образованию вакансий кислорода (для сохранения условия электронейтральности). При этом средняя степень окисления железа понижается.